

УДК 535.14+539.194:535.33

**КОГЕРЕНТНЫЙ АРТЕФАКТ
В АНГАРМОНИЧЕСКОМ ОСЦИЛЛЯТОРЕ
ПРИМЕНИТЕЛЬНО
К ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАМ
ПО СХЕМЕ «НАКАЧКА – ЗОНДИРОВАНИЕ»**

К.А. Антонова, А.А. Макаров

Аннотация

Когерентный артефакт, наблюдаемый в эксперименте по схеме «накачка – зондирование», состоит в том, что изменение поглощения слабого пробного лазерного импульса имеет место не только при его положительной задержке во времени по отношению к сильному возбуждающему импульсу, но и при отрицательной задержке. Этот эффект проанализирован для ангармонического осциллятора, моделирующего колебание молекулы.

Ключевые слова: фемтосекундный лазерный импульс, колебание молекулы, затухание свободной поляризации.

Введение

В фемтосекундных экспериментах по диагностике динамических и релаксационных процессов перераспределения энергии в многоатомных молекулах наблюдается так называемый когерентный артефакт [1]. Используется схема «накачка – зондирование», в которой измеряется изменение поглощения относительно слабого пробного лазерного импульса при возбуждении среды сильным лазерным импульсом. Артефакт состоит в том, что это изменение имеет место не только при положительной задержке пробного импульса во времени по отношению к импульсу накачки, но и при отрицательной задержке. Ранее эффект исследовался для конфигураций, в которых накачка и зондирование осуществлялись в различных областях спектра (см. [2]). Недавно он наблюдался в схеме [3], когда зондирование осуществлялось импульсом, являвшимся простым (слабым) ответвлением от основного возбуждающего импульса параметрического генератора инфракрасного (ИК) излучения, – спектр импульсов при этом сильно перекрывал одну из колебательно-вращательных полос многоатомной молекулы ($\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и т. п.), принадлежащей ИК-активному валентному колебанию комбинации связей C–O.

Схема эксперимента дана кратко в разд. 1. Его адекватной моделью применительно к колебательной моде является последовательное действие на осциллятор двух импульсов, распространяющихся в молекулярном газе под малым углом, с анализом возникающей в этом процессе свободной поляризации (с последующим ее затуханием). Первым шагом является рассмотрение двухуровневой системы, проведенное в разд. 2, которое дает качественное понимание когерентного артефакта. Далее мы переходим к осциллятору, где обнаруживается интересная особенность, состоящая в том, что для гармонического случая «эффект отрицательной задержки» отсутствует (см. разд. 3). Он появляется при наличии ангармонизма, и в разд. 4 нами исследованы соответствующие динамические характеристики, а в заключении (разд. 5) кратко обсуждаются его спектральные свойства.

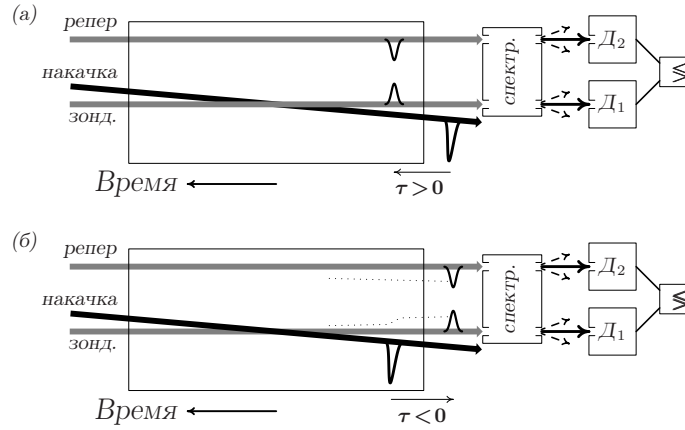


Рис. 1. Принципиальная схема эксперимента. Слабый пробный импульс следует за сильным импульсом накачки (а) либо опережает его (б) и, попадая на детектор D_1 , формирует сигнал, который вычитается из сигнала в реперном канале. Для случая (б) штриховой линией показан сигнал, обусловленный наличием свободной поляризации

1. Схема эксперимента

В эксперименте (см. рис. 1 и работу [3]) слабый зондирующий импульс направлен под малым углом по отношению к сильному импульсу накачки. Его сигнал, регистрируемый детектором, сравнивается с сигналом от реперного импульса. Если зондирующий импульс следует во времени за импульсом накачки («положительная задержка»), то он (в результате сравнения с реперным импульсом) регистрирует наведенное поглощение (просветление), а зависимость сигнала от времени задержки отражает как степень возбуждения резонансной колебательной моды, так и динамику перераспределения колебательной энергии в другие моды молекулы.

Однако предметом настоящей работы является не та полезная информация, которая следует из измерений при положительной задержке, а эффект, отчасти мешающий корректным измерениям, а именно обнаруженное в эксперименте наличие разности двух сигналов, пробного и реперного, при отрицательной задержке. Эта разность была весьма заметна при задержках в сотни фемтосекунд (длительность лазерного импульса порядка 50–100 фс), постепенно уменьшаясь и реально исчезая при задержках в несколько пикосекунд.

Попытаемся дать объяснение эффекту, рассмотрев сначала двухуровневую систему.

2. Когерентный артефакт для двухуровневой системы

Резонансное взаимодействие двухуровневых систем с квазимонохроматической световой волной вида $\mathbf{E}(t) = \mathcal{E} \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})$ описывается системой уравнений для амплитуд вероятности a_0 основного состояния $|0\rangle$ и a_1 возбужденного состояния $|1\rangle$ в разложении волновой функции по стационарным состояниям $\Psi = a_0\psi_0 + a_1\psi_1 e^{-i\omega t}$:

$$\frac{da_0}{dt} = i\frac{\Omega}{2}a_1 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \frac{da_1}{dt} = i\frac{\Omega}{2}a_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (1)$$

где $\mathbf{E}(t)$ и \mathcal{E} – напряженность и амплитуда электрического поля световой волны; ω и \mathbf{k} – несущая частота и волновой вектор этой волны; ψ_0 и ψ_1 – волновые функции основного и возбужденного резонансных состояний; $|a_0|^2$ и $|a_1|^2$ –

вероятности найти двухуровневую систему в основном и возбужденном состояниях соответственно; \mathbf{r} – радиус-вектор местоположения рабочей частицы; $\Omega = \langle 0|\hat{\mathbf{d}}\mathcal{E}|1\rangle/\hbar$ – частота Раби, $\hat{\mathbf{d}}$ – оператор дипольного момента. Надо рассмотреть последовательное действие на среду двух импульсов, распространяющихся вдоль направлений волновых векторов \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 соответственно. Перед первым импульсом система находится в основном состоянии. В результате его действия имеем

$$a_0 = \cos \frac{\theta_1}{2}, \quad a_1 = i \sin \frac{\theta_1}{2} e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}}, \quad (2)$$

где $\theta_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \Omega_1(t') dt'$ – площадь импульса. Далее, поскольку сформирован дипольный момент $\langle \Psi(t)|\hat{\mathbf{d}}|\Psi(t)\rangle$, имеем для макроскопического диполя среды¹ следующую формулу:

$$\mathcal{D}_1(t, \mathbf{r}) = a_0 a_1^* e^{i\omega t} + \text{к.с.} = 2 \sin \frac{\theta_1}{2} \cos \frac{\theta_1}{2} \sin(\omega t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}). \quad (3)$$

Этот макроскопический диполь после окончания импульса свободно излучает в направлении вектора \mathbf{k}_1 , как это схематично показано пунктирной линией на рис. 1, б², и нас далее будет интересовать, в какой степени это излучение модифицируется при воздействии на среду вторым импульсом, распространяющимся под некоторым углом в направлении вектора \mathbf{k}_2 .

Чтобы ответить на интересующий нас вопрос, нужно записать решение уравнений (1) с $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2$, выбирая (2) в качестве начальных условий. Решение имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} a_0 &= \cos \frac{\theta_1}{2} \cos \frac{\theta_2}{2} - \sin \frac{\theta_1}{2} \sin \frac{\theta_2}{2} e^{-i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \mathbf{r}}, \\ a_1 &= i \sin \frac{\theta_1}{2} \cos \frac{\theta_2}{2} e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} + i \cos \frac{\theta_1}{2} \sin \frac{\theta_2}{2} e^{i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Видим, что из четырех членов в произведении $a_0 a_1^*$ два описывают следующее за вторым импульсом когерентное излучение в направлении \mathbf{k}_2 , один – в «старом» направлении \mathbf{k}_1 и один – в «новом» направлении $\mathbf{k}_{new} = 2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$. Излучение в направлении вдоль вектора \mathbf{k}_2 есть эффект, проинтерпретированный выше. Излучение в направлении вдоль вектора \mathbf{k}_{new} есть процесс четырехволнового смешения, в котором два фотона с волновым вектором \mathbf{k}_2 преобразуются в фотоны с волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_{new} . Наконец, излучение в направлении вдоль вектора \mathbf{k}_1 есть излучение, присутствовавшее ранее, но модифицированное вторым импульсом. Для него из (4) имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_2(t, \mathbf{r}) &= -i \sin \frac{\theta_1}{2} \cos \frac{\theta_1}{2} \cos^2 \frac{\theta_2}{2} e^{i(\omega t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r})} + \text{к.с.} = \\ &= 2 \sin \frac{\theta_1}{2} \cos \frac{\theta_1}{2} \cos^2 \frac{\theta_2}{2} \sin(\omega t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5)$$

¹Далее будем относить дипольный момент среды к одной частице и измерять его в единицах недиагонального матричного элемента перехода $0 \leftrightarrow 1$.

²Спад этого излучения может происходить как вследствие релаксационных процессов, так и вследствие неоднородного уширения. Последний (чаще встречающийся) случай идентифицируют как затухание свободной поляризации (см. разд. 3.7 в книге [4]).

причем модификация в случае двухуровневой системы всегда сводится к уменьшению интенсивности. Действительно, так как интенсивность излучения пропорциональна $\langle \mathcal{D}^2 \rangle$ (угловые скобки означают усреднение по периоду колебаний), то в результате действия второго импульса имеем из (3) и (5):

$$\Delta I \propto \langle \mathcal{D}_2^2 \rangle - \langle \mathcal{D}_1^2 \rangle = 2 \sin^2 \frac{\theta_1}{2} \cos^2 \frac{\theta_1}{2} \left(\cos^4 \frac{\theta_2}{2} - 1 \right) \leq 0.$$

Отметим, что применительно к артефакту в схеме «накачка–зондирование» типичной является ситуация, когда $\theta_1 \ll 1$. Тогда

$$\Delta I \approx \frac{1}{2} \theta_1^2 \left(\cos^4 \frac{\theta_2}{2} - 1 \right).$$

Интересно также отметить, что если $\theta_2 = (2n + 1)\pi$ (например, второй – это π -импульс), то когерентное излучение в направлении \mathbf{k}_1 исчезает, но при этом максимально в направлении $\mathbf{k}_{new} = 2\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$.

3. Отсутствие эффекта в ансамбле гармонических осцилляторов

Полный дипольный момент осциллятора выражается через амплитуды вероятности³ как

$$\mathcal{D} = \sum_{n=0}^{\infty} \sqrt{n+1} a_n a_{n+1}^* e^{i\omega t} + \text{к.с.}, \quad (6)$$

где использовано осцилляторное соотношение $\langle n-1 | \hat{\mathbf{d}} | n \rangle = \sqrt{n} \langle 0 | \hat{\mathbf{d}} | 1 \rangle$, и величина $d = \langle 0 | \hat{\mathbf{d}} | 1 \rangle$ используется в качестве единицы для \mathcal{D} . Резонансное взаимодействие гармонического осциллятора с полем описывается следующими уравнениями для a_n :

$$\frac{da_n}{dt} = i \frac{\Omega}{2} \sqrt{n} a_{n-1} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + i \frac{\Omega}{2} \sqrt{n+1} a_{n+1} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (7)$$

Из (6) и (7) легко получить, что определяющая дипольный момент функция $S = \sum_n \sqrt{n+1} a_n a_{n+1}^*$ подчиняется уравнению $dS/dt = -\frac{i}{2} \Omega e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. Отсюда после прохождения первого импульса $S = \frac{i}{2} \theta_1 e^{-i\mathbf{k}_1\mathbf{r}}$, а после действия второго импульса имеем $S = -\frac{i}{2} \theta_1 e^{-i\mathbf{k}_1\mathbf{r}} - \frac{i}{2} \theta_2 e^{-i\mathbf{k}_2\mathbf{r}}$. Видим, что в результате действия второго импульса никакого изменения в слагаемом, отвечающем за когерентное излучение в направлении первого импульса, не произошло, то есть артефакт в ансамбле гармонических осцилляторов отсутствует.

4. Когерентный артефакт в ансамбле ангармонических осцилляторов

Покажем, что когерентный артефакт появляется при введении ангармонических сдвигов. Рассмотрим задачу о взаимодействии с полем лазера ансамбля осцилляторов, в котором частоты последовательных переходов образуют арифметическую прогрессию (осциллятор Морзе), и дипольные моменты переходов те же, что и в гармоническом осцилляторе. Для общности учтем также неоднородное уширение в ансамбле. Эта задача имеет непосредственное отношение к воздействию лазерными импульсами на колебательную моду молекулы с учетом внутримодового

³Здесь мы использовали следующее разложение волновой функции: $\Psi = \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-in\omega t}$.

ангармонизма. Что касается «неоднородного уширения», то его причиной является зависимость колебательной частоты от вращательного квантового числа из-за нежесткости молекулы. Если мы для простоты ограничимся главным (линейным) приближением для зависимости вращательной постоянной B от колебательного квантового числа n в виде $B_n = B_0 + n\alpha$, то частота осцилляторных переходов выразится, как⁴

$$\omega_{n+1,n}(J) \approx \omega_{10} + \alpha J(J+1) + 2nX, \quad (8)$$

причем константы нежесткости α и внутримодового ангармонизма X , как правило, отрицательные.

С введенными изменениями система уравнений для амплитуд вероятности, аналогичная (7), принимает следующий вид:

$$\frac{da_n}{dt} = i\frac{\Omega}{2}\sqrt{n}a_{n-1}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + i\frac{\Omega}{2}\sqrt{n+1}a_{n+1}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} + i\delta na_n - in(n-1)Xa_n, \quad (9)$$

где $\delta = \omega - \omega_{10}(J)$ – отстройка частоты лазера от частоты перехода $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$, задаваемой формулой (8). Решение этой системы в течение лазерных импульсов мы будем искать в предположении, что их длительность гораздо меньше величин δ^{-1} и $(n_{\max}X)^{-1}$ (где n_{\max} обозначает максимальный реально достижимый уровень), так что спектр лазера заведомо перекрывает всю существенную полосу поглощения как для однофотонных, так и для многофотонных переходов. Тогда решение приблизительно совпадает с решением для гармонического осциллятора, которое приведено в Приложении I для произвольных начальных условий. В отсутствие же поля ($\Omega = 0$) как между импульсами, так и после второго импульса эволюция амплитуд сводится к тривиальному изменению их фазы.

Итак, рассмотрим действие первого импульса. Поскольку согласно постановке задачи он слабый ($\theta_1 \ll 1$), ограничимся членами порядка θ_1 и пренебрежем членами более высоких порядков. Из (I.4) имеем:

$$a_0 \approx 1, \quad a_1 \approx \frac{i}{2}\theta_1 e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{r}}, \quad a_{n>1} \approx 0. \quad (10)$$

В результате, как и в случае двухуровневой системы (см. формулу (3)), сформирован макроскопический диполь $D_1(t, \mathbf{r}) \approx \theta_1 \sin(\omega t - \mathbf{k}_1\mathbf{r})$, так что после окончания импульса присутствует излучение в направлении вектора \mathbf{k}_1 . Далее, в течение времени τ (задержка второго сильного импульса относительно первого; см. рис. 1, б) происходит изменение фаз в соответствии с уравнениями (9) при $\Omega = 0$ и частичная расфазировка диполей ансамбля, степень которой зависит от соотношения между τ и неоднородной шириной. К моменту прихода второго импульса имеем из (10) следующие значения амплитуд:

$$a_0 \approx 1, \quad a_1 \approx \frac{i}{2}\theta_1 e^{i(\mathbf{k}_1\mathbf{r} + \delta\tau)}, \quad a_{n>1} \approx 0. \quad (11)$$

Второй импульс – сильный, так что мы должны использовать точные решения (I.4) с начальными условиями (11). Учитывая новое направление волнового вектора,

⁴Мы здесь учитываем только относительно узкую Q -ветвь, при переходах в которой J не меняется. Для переходов в P - и R -ветвях интересующий нас когерентный артефакт проявляется гораздо слабее, поскольку они существенно шире Q -ветви, следовательно, затухание свободной поляризации, соответствующей этим ветвям, происходит на значительно более короткой временной шкале, чем для Q -ветви.

получаем для времен $t > \tau$:

$$a_n \approx \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{i}{2} \theta_2 e^{i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}} \right)^n e^{-\theta_2^2/8} \left[1 + \frac{\theta_1}{\theta_2} e^{i[(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{r} + \delta\tau]} \left(n - \frac{\theta_2^2}{4} \right) \right] \times \\ \times \exp[in\delta(t - \tau) - in(n - 1)X(t - \tau)] . \quad (12)$$

Полный дипольный момент (6) выражается через амплитуды вероятности (12). Нас интересует когерентное излучение в направлении \mathbf{k}_1 . В этот процесс дает вклад некая часть от каждого слагаемого $\sqrt{n+1} a_n a_{n+1}^*$. Полная сумма, будучи модифицирована вторым импульсом, имеет следующий вид:

$$\mathcal{D}_2(t > \tau, \mathbf{r}, \delta) \approx -\frac{i}{2} \theta_1 e^{-\theta_2^2/4} e^{i[(\omega - \delta)t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}]} \times \\ \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n+1 - (\theta_2/2)^2}{n!} \left(\frac{\theta_2}{2} e^{iX(t-\tau)} \right)^{2n} + \text{к.с.} = \\ = -\frac{i}{2} \theta_1 \left[1 - \frac{\theta_2^2}{4} \left(1 - e^{2iX(t-\tau)} \right) \right] \exp \left[-\frac{\theta_2^2}{4} \left(1 - e^{2iX(t-\tau)} \right) \right] e^{i[(\omega - \delta)t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}]} + \text{к.с.} \quad (13)$$

Далее учитываем расфазировку диполей среды вследствие конечной ширины Q -ветви (см. формулу (8) и сопутствующее примечание). Здесь нужно учесть больцмановское распределение. Для определенности рассматриваем случай сферического волчка⁵. Имеем:

$$\mathcal{N}(J) = Z^{-1} (2J+1)^2 e^{-BJ(J+1)/kT} , \quad (14)$$

где Z – вращательная статсумма. В качестве конечного результата нас интересует отличие интенсивности когерентного излучения в присутствии второго сильного импульса от интенсивности в реперном канале, то есть надо вычислить следующие функции времени $\mathcal{I}_1(t)$ и $\mathcal{I}_2(t)$:

$$\mathcal{I}_{1,2}(t) = \left\langle \left| \sum_J \mathcal{N}(J) \mathcal{D}_{1,2}(t, \mathbf{r}, \delta_J) \right|^2 \right\rangle , \quad (15)$$

где \mathcal{N} соответствует (14), $\delta_J = -\alpha J(J+1)$, величина \mathcal{D}_2 выражается формулой (13), $\mathcal{D}_1 = \mathcal{D}_2|_{\theta_2=0} \equiv \theta_1 \sin [(\omega - \delta_J)t - \mathbf{k}_1 \mathbf{r}]$, а угловые скобки означают усреднение по периоду колебаний электромагнитного поля.

Типичный результат приведен на рис. 2. Видим изменение интенсивности когерентного излучения при значениях параметров, близких к экспериментальным [3], причем в среднем наблюдается ее уменьшение. Однако, как показывают модельные расчеты, в случае очень больших площадей второго импульса ($\theta_2 \gtrsim 10$) средняя интенсивность сигнала от свободной поляризации увеличивается.

5. Спектральные свойства. Заключение

Итак, мы рассмотрели когерентный артефакт на примере двухуровневой системы и ангармонического осциллятора. Для обоих случаев получены формулы, описывающие изменение сигнала свободной поляризации в направлении первого импульса в результате воздействия вторым импульсом. Однако в эксперименте исследуются по большей части не интегральные, а спектральные свойства пробного сигнала. Наши заключительные замечания в этом аспекте таковы:

⁵Одна из экспериментально исследованных молекул в работе [3] была именно таковой – $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

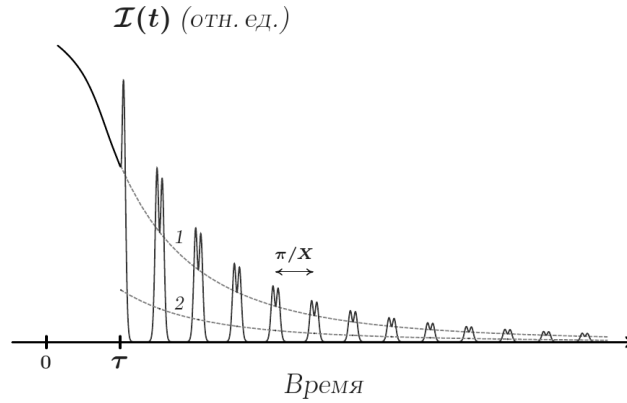


Рис. 2. Интенсивность сигнала затухания свободной поляризации как функция времени. Для расчета по формулам (13)–(15) взяты следующие значения параметров: $\theta_2 = 4$, $T = 300$ К, $B = 0.03$ см $^{-1}$, $\alpha = -10^{-4}$ см $^{-1}$, $X = -5$ см $^{-1}$. Кривая 1 – реперный канал; кривая 2 – усредненная по времени интенсивность в пробном канале

1. Разностный сигнал

$$\Delta I = \int_{\omega_1}^{\omega_2} [(I_\omega)_p - (I_\omega)_r] d\omega,$$

выделенный в ограниченном спектральном интервале с помощью спектрального прибора (см. рис. 1, б), для оптически тонких сред, как правило, существенно больше, чем интегральный сигнал. Дело в том, что спектральные интенсивности, наблюдаемые в пробном и реперном каналах, могут быть представлены в виде

$$(I_\omega)_{p,r} \propto |E_\omega + E'_\omega|^2 \approx |E_\omega|^2 + E_\omega^* E'_\omega + E_\omega E'^*_\omega, \quad (16)$$

где E_ω – спектральная компонента лазерного импульса, E'_ω – спектральная компонента поля, когерентно излучаемого в процессе затухания свободной поляризации (ввиду того, что $|E'_\omega| \ll |E_\omega|$, пренебрегаем слагаемым $|E'_\omega|^2$).

2. Очевидно, разность пробного и реперного сигналов на частоте ω обусловлена разностью вычисленных выше макроскопических дипольных моментов \mathcal{D}_2 и \mathcal{D}_1 , возникающей в результате действия второго импульса в пробном канале. Таким образом, задача о разностном спектре сводится (в частности, в случае осциллятора) к нахождению преобразований Фурье от функции (13) при $\theta_2 \neq 0$ и при $\theta_2 = 0$. Результат приведен в Приложении II.

3. Вряд ли можно увидеть какой-то физический смысл в знаке разностного сигнала в области различных частот осциллятора $\omega_{n+1,n}$. Как видно из формулы (II.2), этот знак связан с осциллирующим фактором $e^{2inX\tau}$, чувствительным к времени задержки τ . Кроме того, интеграл по ω от каждого члена типа (II.1) тождественно равен нулю.

Приложение I

Существует точное решение для динамики гармонического осциллятора в произвольном переменном поле (см., например, [5, гл. VI]). Оно весьма громоздкое, поэтому здесь для полноты мы приводим простое решение для строго резонансного случая, который описывается уравнениями (7). Делаем в (7) следующую замену:

$$a_n = i^n e^{in\mathbf{k}\mathbf{r}} \sqrt{n!} b_n, \quad \frac{1}{2} \int \Omega(t) dt = \vartheta. \quad (\text{I.1})$$

и приходим к уравнениям

$$\frac{db_n}{d\vartheta} = b_{n-1} - (n+1)b_{n+1}. \quad (\text{I.2})$$

Далее вводим производящую функцию $\mathcal{F}(t, z) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(t)z^n$, для которой из (I.2) получаем следующее уравнение в частных производных: $\partial\mathcal{F}/\partial\vartheta + \partial\mathcal{F}/\partial z = z\mathcal{F}$. Общее решение этого уравнения записывается в виде $\mathcal{F} = \mathcal{R}(z - \vartheta)e^{z^2/2}$, где \mathcal{R} — произвольная функция соответствующей переменной $z - \vartheta$. Обозначая через $\mathcal{F}_m(\vartheta, z)$ функцию, отвечающую начальным условиям $b_n(\vartheta = 0) = \delta_{nm}$, находим:

$$\mathcal{F}_m = (z - \vartheta)^m e^{-(z-\vartheta)^2/2} e^{z^2/2} \equiv (z - \vartheta)^m e^{\vartheta z - \vartheta^2/2}. \quad (\text{I.3})$$

Окончательно, учитывая, что $b_n(\vartheta) = (n!)^{-1} \partial^n \mathcal{F} / \partial \vartheta^n|_{z=0}$, и используя формулы (I.1) и (I.3), получаем следующие фундаментальные решения системы уравнений (7), удовлетворяющие начальным условиям $a_n^{(m)}(\vartheta = 0) = \delta_{nm}$:

$$a_n^{(m)}(\vartheta) = \frac{i^{n-m}}{\sqrt{n!m!}} e^{i(n-m)\mathbf{kr}} \frac{\partial^n}{\partial z^n} \left\{ (z - \vartheta)^m e^{\vartheta z - \vartheta^2/2} \right\} \Big|_{z=0}. \quad (\text{I.4})$$

Чтобы рассчитать амплитуды в конце импульса поля, нужно в конечном результате заменить переменную ϑ на величину $\theta/2$ — половину площади импульса.

Приложение II

Как известно [4], фаза поля, переизлучаемого в процессе затухания свободной поляризации, сдвинута по отношению к фазе колебаний макроскопического дипольного момента на $\pi/2$. Для вычисления соответствующих Фурье-компонент E'_ω , входящих в формулу (16), можно воспользоваться формулой (13) — той ее формой, которая содержит разложение по n . Для преобразования Фурье от функции $\mathcal{F}(t)$, равной нулю при $t < \tau$ и $\sin(\omega't + \phi - \pi/2)$ при $t > \tau$, имеем:

$$\mathcal{F}_\omega + \mathcal{F}_\omega^* = -\pi \cos \phi \cdot \delta(\omega - \omega') + \sin[(\omega - \omega')\tau - \phi] \cdot \mathcal{P} \frac{1}{\omega - \omega'} + \frac{\sin[(\omega + \omega')\tau + \phi]}{\omega + \omega'}, \quad (\text{II.1})$$

где $\omega > 0$. Далее, полагая в (16) $E_\omega \approx \text{const}$ в интересующем нас интервале частот, пренебрегая в (II.1) несущественным последним членом и подразумевая интегрирование по распределению (14), получаем:

$$(\mathcal{I}_\omega)_p - (\mathcal{I}_\omega)_r \propto \theta_1 \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \left[\frac{n+1 - (\theta_2/2)^2}{n!} \left(\frac{\theta_2}{2} \right)^{2n} e^{-\theta_2^2/4} - \delta_{n0} \right] \times \right. \\ \left. \times \left[-\pi \cos(2nX\tau) \mathcal{N}(J_{\omega-2nX}) + PV \int_0^\infty \mathcal{N}(J_{\omega'}) \frac{\sin(\omega - \omega' + 2nX)\tau}{\omega - \omega'} d\omega' \right] \right\}, \quad (\text{II.2})$$

где переменная интегрирования ω' задает для n -го члена ряда значение вращательного квантового числа $J_{\omega'}$ в соответствии с уравнением $\alpha J(J+1) = \omega' - \omega_{10} - 2nX$, а интеграл понимается в смысле главного значения (*Principal Value*), как это предписывает обобщенная функция $\mathcal{P} \frac{1}{x}$ в формуле (II.1).

Работа поддержана РФФИ (проекты № 08-02-00581-а и 09-02-00495-а).

Summary

K.A. Antonova, A.A. Makarov. Coherent Artefact in Anharmonic Oscillator in Connection with the Femtosecond Pump–Probe Experiments.

Coherent artefact observed in the pump–probe experiment consists in the fact that the absorption of the weak probe laser pulse changes not only at its positive delay with respect to the strong pump pulse, but also at a negative delay. This effect is analyzed for the anharmonic oscillator modelling the molecule vibration.

Key words: femtosecond laser pulse, molecule vibration, free polarization decay.

Литература

1. *Hamm P.* Coherent effects in femtosecond infrared spectroscopy // *Chem. Phys.* – 1995. – V. 200, No 3. – P. 415–429.
2. *Wynne K., Hochstrasser R.M.* The theory of ultrafast vibrational spectroscopy // *Chem. Phys.* – 1995. – V. 193, No 3. – P. 211–236.
3. *Компанец В.О., Лаптев В.Б., Макаров А.А., Пигульский С.В., Рябов Е.А., Чекалин С.В.* Исследование фемтосекундной динамики колебательно-возбужденных свободных молекул кетена и металлокарбонилов при резонансном возбуждении СО-связей // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2010. – Т. 74, № 10. – В печати.
4. *Шумейкер Р.* Когерентная инфракрасная спектроскопия нестационарных процессов // *Лазерная и когерентная спектроскопия* / Под ред. Дж. Стейнфелда. – М.: Мир, 1982. – С. 235–459.
5. *Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М.* Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. – М.: Наука, 1966. – 339 с.

Поступила в редакцию
22.01.10

Антонова Ксения Александровна – студент Московского физико-технического института (государственного университета).

E-mail: *k.a.antonova@gmail.com*

Макаров Александр Аркадьевич – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Института спектроскопии РАН, г. Троицк.

E-mail: *amakarov@isan.troitsk.ru*